

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

В.Н.Эпов, В.А.Бычинский*, В.Ф.Дудинский

Лимнологический институт СО РАН

640033, Иркутск, Улан-Баторская, 3

*Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН

664033, Иркутск, Фаворского, 1а

val@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 22 августа 2001 г., принята в печать 12 ноября 2001 г.

Получены предварительные результаты термодинамического моделирования равновесного состава воды оз. Байкал, представляющие собой содержание форм макроэлементов. Модель рассчитана на основе данных, полученных авторами методами ИСП-МС и ВЭЖХ, а также на основе литературных данных по элементному составу, растворенным газам, средней pH и средней температурой с учетом и без учета контакта с атмосферой. Работа представлялась на конференциях: WINTER-2001 в Лиллехаммере (Норвегия) и INTERSIBGEOCHEM'2001 в Иркутске (Россия).

INTERPRETATION OF ANALYTICAL DATA WITH APPLICATION OF THERMODYNAMIC MODELING

V.N.Epov, V.A.Bychinski, V.F.Dudinski

The analytical-experimental data obtained by mass-spectrometry with inductively-coupled plasma (ICP-MS) for Lake Baikal water were agreed by physical-chemical modeling. The base model of Lake Baikal water was built using the data on abundances of macrocomponents Ca, Na, Mg, K, Sr, S, Si and the data obtained by other methods for these and other macrocomponents C, Cl and N. The results of modeling represent the contents of the forms of these elements to concentrations $10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$. The base model may further be used for calculation of the forms of microelements, prediction of biogeochemical equilibria and other problems related to natural waters.

Эпов Владимир Николаевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории биогеохимии ЛИН СО РАН.

Область научных интересов: гидрохимия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Автор более 20 работ.

Бычинский Валерий Алексеевич – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории Инсти-

тута геохимии СО РАН.

Область научных интересов: геохимия, термодинамическое моделирование.

Автор более 50 работ.

Дудинский Владимир Федорович – инженер лаборатории жидкостной хроматографии, аспирант ЛИН СО РАН.

Область научных интересов: высокоэффективная жидкостная хроматография.

Автор 7 работ.

ВВЕДЕНИЕ

Знание реальных форм существования элементов в природных водах – одна из важнейших проблем геохимии. В водах рек, озер, а в общем случае – в сильно разбавленных водных системах, растворенные компоненты находятся в виде свободных ионов [1]. Данные химического анализа таких вод обычно представляют как концентрации основных ионных компонентов: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Однако если даже ограничить свое внимание основными элементами, которые составляют около 99% растворенного вещества, то, кроме уже упомянутых и хорошо известных

ионов или молекул, следует учитывать возможность образования частиц, подобных CaCO_3 , CaHCO_3^+ , MgSO_4^0 или NaCl^0 (здесь индекс 0 означает растворенные вещества). В настоящее время изучение форм элементов в различных объектах представляет быстро развивающееся научное направление. Формы элементов исследуются как экспериментально [2], так и теоретически [3]. В связи с этим согласование данных, полученных расчетным и экспериментальным путем, является интересным и необходимым этапом научных исследований. Физико-химические модели помогают в первую очередь определить фор-

мы существования элементов и откорректировать аналитические результаты по балансу рядов.

Очень важным представляется то, что с помощью физико-химического моделирования естественный состав природных вод может быть реконструирован даже по ограниченным аналитическим данным, полученным из различных источников. Для этого модели должны строиться с учетом следующих факторов [4]:

- расчет физико-химического равновесия должен проводиться в условиях (температура, давление, степень взаимодействия с атмосферой), в которых отбирались пробы;

- в валовом химическом составе пробы необходимо выделить, какие составляющие относятся к воде, а какие - к взвеси. В ультрапресных и пресных водах, к которым относятся воды оз. Байкал, содержание взвеси часто настолько мало, что его невозможно определить аналитически. Однако в модель необходимо включить минеральные компоненты, которые могут находиться в равновесии с водным раствором;

- необходимо учитывать возможность взаимодействия природных вод с прилегающими горными породами, донными осадками или органическими веществами и атмосферой, поскольку именно эти процессы определяют истинную растворимость компонентов.

Настоящая работа посвящена определению форм нахождения элементов в воде озера Байкал

с помощью термодинамического моделирования на основе экспериментальных данных разных авторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

На этапе формирования физико-химической модели воды оз. Байкал была проведена работа по сбору доступной информации об аналитико-экспериментальных данных. Было решено придерживаться выбранной ранее схемы разделения элементов на "макроэлементы" и "микроэлементы" согласно их концентрациям в озере [5]. В настоящей работе представлена физико-химическая модель форм "макроэлементов", имеющих концентрации в байкальской воде более 10^{-6} моль/кг. Были использованы данные по содержанию *Ca*, *Na*, *Mg*, *S*, *Si*, *K*, *Sr*, полученные методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [5], и результаты ионно-хроматографического определения элементов: *C* (в форме HCO_3^-), *S* (в форме SO_4^{2-}), *Cl* (в форме Cl^-), *N* (в форме NO_3^-), приведенные в работе [6]. Усредненные значения содержания некоторых элементов, а также средние температуры и величины *pH* в озере Байкал были взяты из различных литературных источников [7-11] и представлены в табл. 1. Компоненты, имеющие концентрацию ниже 10^{-6} моль/кг (например, фосфор 0.2 – 0.5 мкмоль/кг), вносят меньший вклад в содержание форм макроэлементов, поэтому на данном этапе моделирования они не учитываются.

Таблица 1

Средние величины содержания компонентов, растворенных в воде оз. Байкал (мкмоль/кг)

Компонент	Верещагин [7] (1947)	Вотинцев [8] (1963)	Falkner [9,10] (1991,1997)	Эпов [5, 11] (1999, 2000)
HCO_3^-	1041	1090	1093	1097
Ca^{2+}	379	379	402	384
Na^+	170	165	155	149
Mg^{2+}	169	128	126	114
<i>S</i> (SO_4^{2-})	50,0	54,1	57,4	57,4
<i>Si</i> (SiO_3^{2-})	54,8	39,9	37,2	46,6*
<i>K</i> ⁺	58,8	51,2	24,1	26,9
<i>C</i>	19,7	16,9	12,3	16,9
<i>N</i> (NO_3^-)	7,10	5,28	Не опр.	4,84
Sr^{2+}	Не опр.	Не опр.	1,35	1,20
Раств. N_2	713	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Раств. O_2	334	378	Не опр.	Не опр.
Раств. CO_2	84,1	59,3	Не опр.	Не опр.
<i>T</i> , °C	3,16	3,78	Не опр.	3,6
<i>pH</i>	Не опр.	7,4	Не опр.	7,7

* – неопубликованные результаты, полученные методом ИСП-МС.

не опр. – не определялось.

Сопоставление аналитико-экспериментальных данных представляет интерес не только с точки зрения совершенствования методов и инструментов исследования, но и с позиций развития наших представлений о гидрохимии байкальской воды, в частности оценки временного постоянства состава. Одни из первых данных по химическому составу воды озера Байкал были получены в 20-е годы Г.Ю.Верещагиным [7]. В работе приводятся данные по содержанию основных макроэлементов (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_2 , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и растворенные газы O_2 , N_2 , CO_2), а также по температуре. Компоненты разделены на три группы: 1) компоненты, которые во всех слоях распределены равномерно и их количество практически не меняется со временем года (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и благородные газы); 2) компоненты, количество которых возрастает с увеличением глубины (NO_3^- , PO_4^{3-} ,

SiO_2 , CO_2), – так называемые “биогенные” элементы; 3) компоненты, содержание которых уменьшается с глубиной (органические вещества и растворенный O_2).

Более полные данные о вертикальном распределении основных компонентов были получены К.К. Вотинцевым в 1940–1950-х годах [8]. Из его работы в расчетах использовались данные по содержанию: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SiO_2 , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , O_2 , CO_2 , а также значения pH и температуры воды (табл. 1).

Экспедиция американских ученых, работавшая на Байкале с июня по июль 1991 г., провела широкомасштабные исследования гидрохимического режима Байкала, а также ряда притоков и горячих источников. Результаты экспедиции представлены в двух работах [9,10]. Из списка компонентов, представленных в табл. 1 определялись основные катионы и анионы (кроме нитра-

Таблица 2

Методики определения содержания компонентов, растворенных в воде оз. Байкал

Компонент	Вотинцев [8] (1963)	Falkner [9, 10] (1991, 1997)	Эпов [5,11] (1999, 2000)
Раств. O_2	По Винклеру (титрование гипосульфитом)	Не опр.	Не опред.
Раств. CO_2	Титрование раствором NaOH в присутствии фенолфталеина	Не опр.	Не опред.
pH	Колориметрически по Зеренсеву и Паличу	Не опр.	pH – метром
HCO_3^-	Титрование HCl в присутствии метилоранжа	Потенциометрическое титрование	ВЭЖХ
SO_4^{2-}	По Кальману и Гроссфельду	Ионная хроматография	ВЭЖХ и ИСП-МС
Cl^-	По фотоцелку	Ионная хроматография	ВЭЖХ
NO_3^-	Колориметрически визуалью с фенолсульфоновою кислотою	Не опр.	ВЭЖХ
Si	Колориметрически визуалью через кремниймолибдат аммония	Спектрофотометрически через голубой кремний – молибдат	ИСП-МС
Ca	Осаждение щавелевокислым аммонием с последующим перманганатометрическим титрованием	Атомно-абсорбционная спектрометрия в пламени	ИСП-МС
Mg	Вычитание кальция из общей жесткости, определенной пальмитатным методом	Атомно-абсорбционная спектрометрия в пламени	ИСП-МС
Na	Сумму Na и K определяли вычетом из сухого остатка всех катионов и анионов	Атомно-абсорбционная спектрометрия в пламени	ИСП-МС
K		Атомно-абсорбционная спектрометрия в пламени	ИСП-МС
Sr	Не опр.	Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия	ИСП-МС

та), а также кремний и стронций. Были подтверждены существующие данные о равномерности распределения основных катионов и анионов, а также увеличение с глубиной содержания биогенных элементов.

Кроме того, использовались данные по изменению содержания основных компонентов в воде озера Байкал, полученные одним из авторов настоящей работы, в период с 1997 по 2001 год. Методом ИСП-МС определялись элементы: *Ca*, *Na*, *Mg*, *S*, *K*, *Sr* [5]; *Si* и основные анионы - методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [6].

Расхождение данных по содержанию элементов объясняется в первую очередь различием применяемых методов анализа и конкретных аналитических методик. На ранних этапах изучения состава воды озера Байкал применялись более трудоемкие и иногда менее точные методики анализа (табл.2). В меньшей степени несоответствие данных объясняется разным сезонным временем отбора проб, хотя в работе Вотинцева К.К. [8] отмечалась стабильность состава по сезонам года.

РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

На основе аналитико-экспериментальных

данных (табл. 1) методами равновесной термодинамики исследовались формы существования элементов в воде озера Байкал. Расчеты проводились с помощью программного пакета *Селектор-С* [12].

Для того чтобы приблизить имитационную модель к реальным условиям, при формировании списка форм элементов, возможных в равновесии, мы попытались учесть все основные зависимые компоненты, которые могут присутствовать в системе "озеро Байкал – Атмосфера" в условиях температур (1-25°C), давлений (1-5 бар) и широкого диапазона возможных значений *pH* и *El*. Список зависимых компонентов водного раствора составлялся таким образом, чтобы он соответствовал действительному составу байкальской воды и водам притоков. Общее число зависимых компонентов водного раствора 66, включая H_2O как зависимый компонент – растворитель (табл.3). Газовая фаза включает 19 зависимых компонентов. Твердые фазы представлены достаточно обширным списком тех минералов, которые потенциально могут присутствовать в равновесии: окислы, сложные окислы, гидроокислы, различные силикаты, сульфиды, сульфаты и карбонаты - всего 16 зависимых компонентов, в том числе аморфные и гидротированные фазы.

Таблица 3

Список зависимых компонентов мультисистемы
Ar – C – Ca – Cl – K – Mg – N – Na – S – Si – Sr – H – O – e

Водный раствор (66)			
Na^+ , $NaOH^0$, $NaCl^0$, $NaSiO_3^0$, K^+ , KOH^0 , KSO_4 , $KHSO_4^0$, KCl^0 , $KCHOO^0$, $K(CHCOO)_2^-$, KCH_3COO^0 , $K(CH_3COO)_2^-$, Mg^{2+} , $MgOH^+$, $MgCl^+$, $MgCO_3^0$, $MgHCO_3^+$, $MgHSiO_3^+$, Ca^{2+} , $CaOH^+$, $CaSO_4^0$, $CaCl^+$, $CaCl_2^0$, $CaCO_3^0$, $CaHCO_3^+$, $CaHSiO_3^+$, Sr^{2+} , $SrOH^+$, $SrCO_3^0$, $SrCl^+$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , CH^- , OCN^- , SCN^- , HNO_2^0 , HNO_3^0 , $N_2O_2^0$, $HN_2O_2^0$, $H_2N_2O_2^0$, $N_2H_5^+$, Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , $HClO^0$, HCl^0 , $HSiO_3^-$, SiO_2^0 , CO_2^0 , CO^0 , O_2^0 , H_2^0 , CH_4^0 , N_2^0 , NH_3^0 , SO_2^0 , H_2S^0 , Ar^0 , OH^- , H^+ , H_2O^0			
Газы (19)			
Ar , Cl_2 , HCl , H_2 , H_2O , H_2S , H_3N , N_2 , O_2 , O_2S , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , S_2 , SO_3			
Конденсированные фазы (16)			
Кремнезем (ам)	SiO_2	Волластонит	$CaSiO_3$
Хризотил	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Портландит	$Ca(OH)_2$
Антигорит	$Mg_{48}Si_{34}O_{85}(OH)_{62}$	Брусит	$Mg(OH)_2$
Тальк	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Гидрофилит	$CaCl_2$
Тремолит	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	Сильвит	KCl
Галит	$NaCl$	Арагонит	$CaCO_3$
Кальцит	$CaCO_3$	Ангидрит	$CaSO_4$
Магнезит	$MgCO_3$	Гипс	$CaSO_4(H_2O)_2$

В целом исходный список базовой мультисистемы состоит из 101 индивидуального вещества. Число независимых компонентов равно 14: $Ar - C - Ca - Cl - K - Mg - N - Na - S - Si - Sr - H - O - e$ (e – электрон). Термодинамические характеристики всех компонентов водного раствора, включая H_2O , а также часть твердых фаз, параметры модифицированного уравнения состояния HKF [13–15] взяты из базы термодинамических данных SPRONS92.DAT [16]; термодинамические характеристики большинства твердых фаз [17]; термодинамические характеристики газов [18].

Индивидуальные коэффициенты активности ионов рассчитывались по модифицированному уравнению Дебая-Хюккеля [13]. Коэффициенты активности нейтральных компонентов водного раствора, в том числе H_2O , приняты равными единице. Коэффициенты фугитивности и молярные объемы газов рассчитывались по трехпараметрическому уравнению состояния Ли-Кеслера [19]. Уравнение и процедуры расчета коэффициентов активности и фугитивности встроены в *Селектор-С* в виде программных модулей [20]. Газовая фаза рассматривается как идеальная смесь реальных газов. Полный список зависимых компонентов, включенных в модель, представлен в табл.3.

Рассматривалось два сценария: системы, открытые по отношению к атмосфере, и закрытые системы. Открытые системы – это системы, которые обмениваются веществом со своим внешним окружением. Дождевые воды, поверхностные воды различных водоемов, почвенные воды – все эти системы открыты к газовым компонентам атмосферы. Равновесное содержание газовых компонентов в открытых системах определяется их парциальными давлениями в атмосфере. Сама открытая система не оказывает никакого влияния на внешнюю среду. В нашем случае – на атмосферу. Напротив, внешний резервуар устанавливает равновесие в открытой системе, не меняя своего состава. Такие условия возникают объективно, когда происходит обмен между двумя несоизмеримыми по величине системами. Таким образом, если в закрытой системе равновесный состав водного раствора рассчитывался в условиях, когда равновесное количество растворенных газов задается аналитическими данными, то в системах, открытых по отношению к атмосфере, их количество определяется равновесием с атмосферой.

Величины содержания форм элементов, которые реализовались в равновесии в физически значимых количествах (более $n \cdot 10^{-11}$ моль/кг),

представлены в табл. 4. Результаты моделирования компонентного состава водных растворов показали, что неодинаковый объем начальной информации, которым обладают исследователи (табл. 1), дает различные данные по концентрациям зависимых компонентов (иногда весьма далекие от реальности). Например, отсутствие в исходных данных по химическому составу растворенного CO_2 [9–11] (в закрытых по отношению к атмосфере условиях) приводит к тому, что в модельных данных появляются в значительных количествах формы углерода в виде органических соединений (см. результаты по Falkner и Эпову в табл. 4). Отсутствие в аналитической метрике данных по растворенному N_2 [8–11] (в закрытых по отношению к атмосфере условиях) приводит к заниженному количеству нитратов и повышенным содержаниям аммиачных форм в расчетах, выполненных на основе аналитических результатов Вотинцева, Falkner и Эпова (табл. 4). Установленные отличия в расчетных составах равновесных форм строго коррелируют с расчетными значениями pH . Несмотря на то, что Верещагин (1943) и Falkner (1991) в своих исследованиях pH не проводят, сопоставление расчетных значений (табл. 4) со значительным количеством полевых и лабораторных определений показывает, что байкальская вода имеет более кислую реакцию. Обнаруженные отклонения расчетных и аналитических величин определяются тем, задаются или нет в исходных данных O' , CO' и N' . Как будет показано ниже, расчет равновесия в открытых по отношению к атмосфере условиях стабилизирует компонентный состав байкальской воды, органические соединения углерода и аммиачные формы азота элиминируются. Расчетные величины pH соответствуют аналитически определяемым в поверхностных водах оз. Байкал ($pH = 8.2$). Величина растворенного CO_2 [7], соответствующая равновесию водного раствора с атмосферой, обуславливает образование взвешенных форм кальция и магния в виде карбонатов в следовых количествах. Расчет термодинамического равновесия в закрытых условиях, тем не менее, позволяет рассчитать необходимое для данного равновесия парциальное давление газов. Это является дополнительной физико-химической характеристикой системы, указывающей, насколько далеко от равновесия с окружающей средой находится данная система, или предсказывающей существование в равновесии фаз, которые не были обнаружены ранее экспериментально.

Таблица 4

Содержания форм различных компонентов в воде оз. Байкал, рассчитанные методом минимизации свободной энергии Гиббса

Состояние	Химический состав и температура				
	Компоненты	По Верещагину [7] 3,16 °C	По Вотинцеву [8] 3,78 °C	По Falkner [9,10] 3,6 °C	По Эпову [5,11] 3,6 °C
Водный раствор	Ca^{2+}	$3,19 \cdot 10^{-4}$	$3,72 \cdot 10^{-4}$	$3,68 \cdot 10^{-4}$	$3,77 \cdot 10^{-4}$
	$CaHCO_3^+$	$3,43 \cdot 10^{-6}$	$4,29 \cdot 10^{-6}$	$4,04 \cdot 10^{-6}$	$4,18 \cdot 10^{-6}$
	$CaCO_3^0$	$5,04 \cdot 10^{-6}$	$9,64 \cdot 10^{-7}$	$5,17 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$
	$CaSO_4^0$	$1,36 \cdot 10^{-6}$	$1,77 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$
	$CaHSiO_3^+$	$1,25 \cdot 10^{-8}$	$1,71 \cdot 10^{-9}$	$8,53 \cdot 10^{-9}$	$2,30 \cdot 10^{-9}$
	$CaCl^+$	$2,40 \cdot 10^{-9}$	$2,46 \cdot 10^{-9}$	$1,78 \cdot 10^{-9}$	$2,49 \cdot 10^{-9}$
	$CaOH^+$	$1,76 \cdot 10^{-9}$	$3,32 \cdot 10^{-10}$	$1,85 \cdot 10^{-9}$	$3,75 \cdot 10^{-10}$
	Na^+	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$
	$NaHSiO_3^0$	$9,78 \cdot 10^{-8}$	$1,08 \cdot 10^{-8}$	$5,15 \cdot 10^{-8}$	$1,30 \cdot 10^{-8}$
	$NaCl^0$	$4,65 \cdot 10^{-10}$	$3,93 \cdot 10^{-10}$	$2,69 \cdot 10^{-10}$	$3,55 \cdot 10^{-10}$
	Mg^{2+}	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$
	$MgHSiO_3^+$	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$1,40 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$
	$MgCO_3^0$	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$1,81 \cdot 10^{-7}$	$9,54 \cdot 10^{-7}$	$1,75 \cdot 10^{-7}$
	$MgOH^+$	$2,09 \cdot 10^{-8}$	$2,60 \cdot 10^{-9}$	$1,43 \cdot 10^{-8}$	$2,59 \cdot 10^{-9}$
	$MgHSiO_3^+$	$1,29 \cdot 10^{-8}$	$1,19 \cdot 10^{-9}$	$5,79 \cdot 10^{-9}$	$1,40 \cdot 10^{-9}$
	$MgCl^+$	$2,13 \cdot 10^{-9}$	$1,46 \cdot 10^{-9}$	$1,03 \cdot 10^{-9}$	$1,30 \cdot 10^{-9}$
	K^+	$5,88 \cdot 10^{-5}$	$5,12 \cdot 10^{-5}$	$2,41 \cdot 10^{-5}$	$2,69 \cdot 10^{-5}$
	KSO_4^0	$1,87 \cdot 10^{-8}$	$1,77 \cdot 10^{-8}$	$5,68 \cdot 10^{-9}$	$7,97 \cdot 10^{-9}$
	Sr^{2+}	-	-	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$
	$SrCO_3^0$	-	-	$6,03 \cdot 10^{-9}$	$1,07 \cdot 10^{-9}$
	HCO_3^0	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$
	CO_2^0	$6,82 \cdot 10^{-6}$	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$8,04 \cdot 10^{-6}$	$4,10 \cdot 10^{-5}$
	CO_3^{2-}	$1,52 \cdot 10^{-5}$	$2,39 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-5}$	$2,60 \cdot 10^{-6}$
	CH_4^0	0	0	$1,15 \cdot 10^{-9}$	$4,18 \cdot 10^{-10}$
	SO_4^{2-}	$4,86 \cdot 10^{-5}$	$5,23 \cdot 10^{-5}$	$3,54 \cdot 10^{-5}$	$4,47 \cdot 10^{-5}$
	HS^-	0	0	$1,98 \cdot 10^{-5}$	$8,90 \cdot 10^{-6}$
	H_2S^0	0	0	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$2,28 \cdot 10^{-6}$
	Cl^-	$1,97 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-5}$
	N_2^0	$7,14 \cdot 10^{-4}$	$2,61 \cdot 10^{-6}$	-	$1,12 \cdot 10^{-7}$
	NO_3^0	$4,38 \cdot 10^{-6}$	$6,24 \cdot 10^{-8}$	-	0
	NO_2^0	$1,85 \cdot 10^{-8}$	$2,27 \cdot 10^{-10}$	-	0
	NH_4^+	0	0	-	$4,57 \cdot 10^{-6}$
	NH_3^0	0	0	-	$4,21 \cdot 10^{-8}$
	SiO^0	$5,04 \cdot 10^{-5}$	$3,94 \cdot 10^{-5}$	$3,46 \cdot 10^{-5}$	$4,59 \cdot 10^{-5}$
	$HSiO_3^0$	$4,29 \cdot 10^{-6}$	$4,95 \cdot 10^{-7}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	$6,54 \cdot 10^{-7}$
	O_2^0	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$3,42 \cdot 10^{-4}$	-	-
	PH	8,7	7,9	8,6	7,9
Взвеси	$CaCO_3$	$5,01 \cdot 10^{-5}$	0	$2,36 \cdot 10^{-5}$	0
	$MgCO_3$	$4,96 \cdot 10^{-6}$	0	$1,56 \cdot 10^{-6}$	0
	$CaMg(CO_3)_2$	$2,27 \cdot 10^{-7}$	0	0	0
Газ	O_2	$1,21 \cdot 10^{-1}$	$1,73 \cdot 10^{-1}$	-	-
	N_2	$4,89 \cdot 10^{-1}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	-	$7,70 \cdot 10^{-5}$
	CO_2	$9,82 \cdot 10^{-5}$	$7,18 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$6,04 \cdot 10^{-4}$
	H_2S	0	0	$4,18 \cdot 10^{-6}$	$9,61 \cdot 10^{-6}$
	CH_4	0	0	$5,18 \cdot 10^{-7}$	$1,88 \cdot 10^{-7}$

Примечания:

количество компонентов в водном растворе дано в молях на 1 кг H_2O , в взвеси (конденсированных фаз) - в молях; для газов приведены парциальные давления в барах;

прочерк - данные отсутствуют в исходном химическом составе; 0 - содержание компонентов менее $n \cdot 10^{-11}$.

Проводя сопоставление, следует помнить, что на ранних стадиях исследования гидрохимии вод оз. Байкал некоторые аналитические данные не соответствуют действительности из-за недостаточной точности методик анализа. Например, представленные содержания натрия и калия [7, 8] следует считать неточными, поскольку определение велось весовым методом после вычета суммы содержания кальция и магния из катионной составляющей взвешенного вещества. Значение pH занижено, поскольку измерялось не pH -метром, а посредством визуального определения по цветной реакции с серией стандартных растворов. С другой стороны, у авторов [7, 8] - наиболее полный список содержания растворенных газов в воде озера Байкал. По главным компонентам наблюдается хорошее согласование данных с современными результатами (кальций, сера, хлор, магний).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выполненные расчеты по определению компонентного состава воды оз. Байкал позволили определить набор данных, позволяющий контролировать адекватность модели. В закрытых системах, кроме химического состава по элементам, это величина pH и содержание растворенных CO_2 , O_2 , N_2 и Eh. В системах, открытых по отношению к атмосфере, сверку моделей можно осу-

ществлять по pH и элементному составу. На рис. 1 представлены аналитические данные, подготовленные таким образом, чтобы удовлетворить требования, предъявляемые как к закрытым, так и открытым системам (рис. 2, 3). Они представляют собой усредненные аналитические значения содержания элементов в водном растворе, которые использовались для расчета форм элементов в водной толще озера. Следует отметить, что в случае близких значений одного компонента предпочтение отдавалось данным Эпова [11, 21].

Как отмечалось выше, рассматривались два крайних случая – равновесная с атмосферой (поверхностная) вода и закрытая по отношению к атмосфере (глубинная) вода. Результаты расчетов показали, что независимо от того, закрыта система или открыта, основными формами миграций металлов (Ca, Na, Mg, K, Sr) в воде озера Байкал являются их простые катионные формы. Этим объясняется описанное ранее их равномерное распределение по объему озера [7]. Величины содержания остальных форм этих элементов на два – четыре порядка меньше. Для щелочноземельных элементов (Ca, Mg, Sr) следующими по значимости являются карбонатные формы. Важно отметить, что в открытых к атмосфере условиях (рис. 3) карбонаты кальция и магния присутствуют в виде взвесей в следовых количествах.

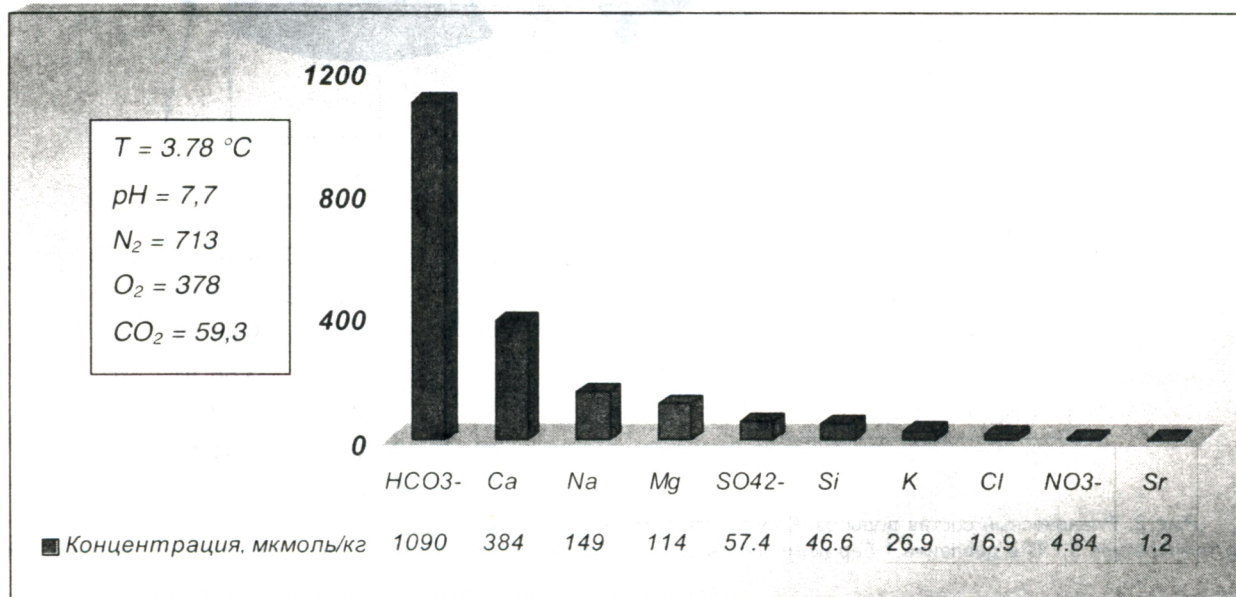


Рис.1. Средние гидрохимические данные состава воды оз. Байкал

Основными формами содержания S и Cl являются их основные анионные формы SO_4^{2-} и Cl^- , чем также объясняется их равномерное распределение по объему озера. Значительная часть серы (3.5%) также присутствует в форме растворенных частиц $CaSO_4$, возможно с этим связано различие аналитических данных, получаемых методами ИСП-МС

и ВЭЖХ [21]. Методом ИСП-МС измеряется суммарное содержание серы, а методом ВЭЖХ – только свободная сульфатная форма. Это еще раз показывает необходимость использования физико-химического моделирования для корректировки аналитических данных.

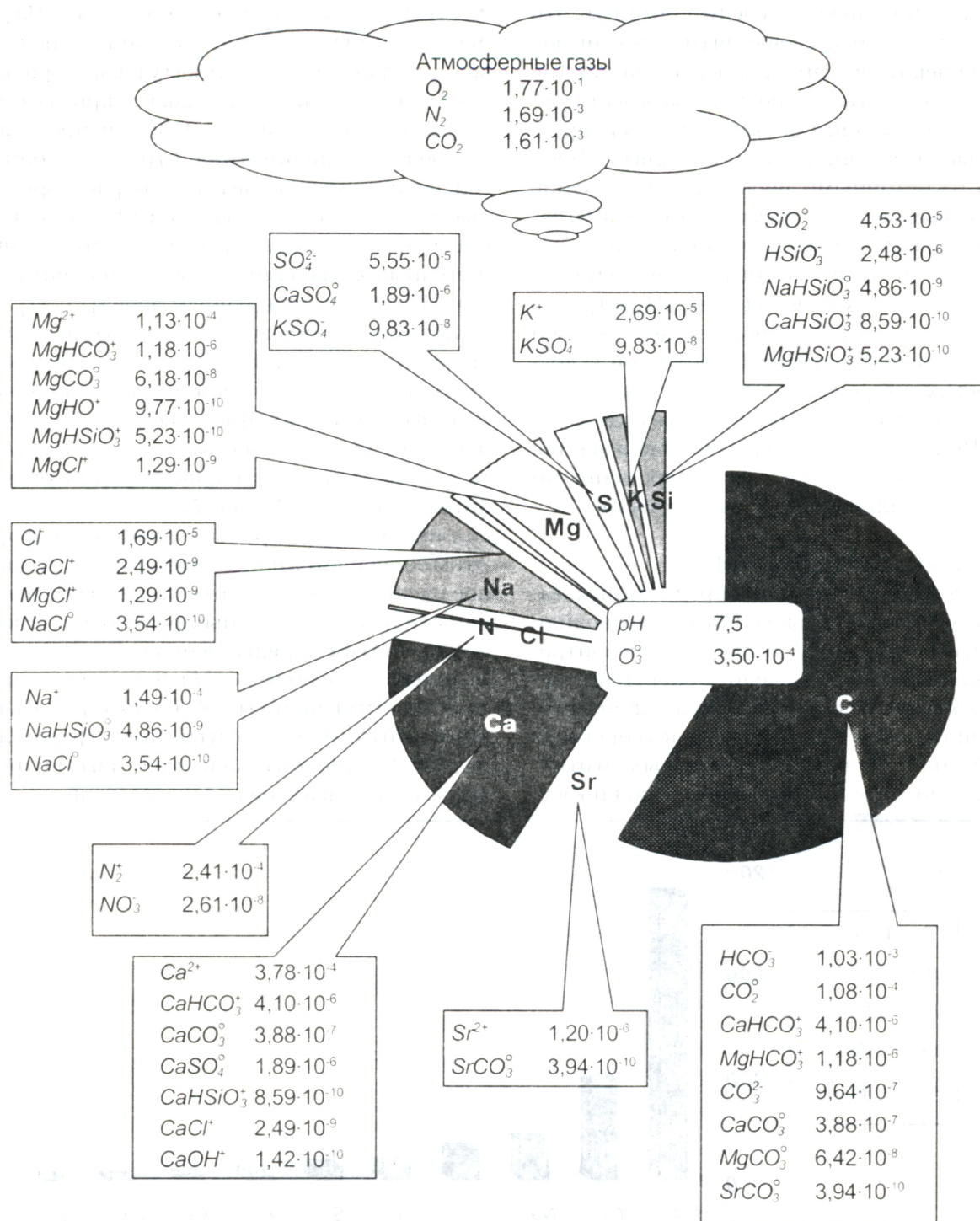


Рис.2. Равновесный состав воды оз. Байкал, рассчитанный в закрытых по отношению к атмосфере условиях при температуре 3,7°C и давлении 1 бар (компоненты водного раствора - моль/кг H_2O , газы - парциальное давление, атм.)

Углероду в воде озера Байкал свойственно большое разнообразие форм. Содержание некоторых из них контролируется атмосферой. Основной из форм неорганического углерода является форма HCO_3^- , содержание которой, как показали эксперименты, не обнаружило зависимости от степени взаимодействия с атмосферой (рис. 2, 3), что подтверждает описанное в работе [7] равномерное

распределение этой формы с глубиной. В равновесных с атмосферой водах Байкала содержание CO_2^0 на порядок меньше, чем в закрытых условиях. Различная степень взаимодействия поверхностных и глубинных вод с атмосферой - одна из главных причин увеличения её концентрации с глубиной [7]. Остальные формы имеют гораздо меньшие содержания.

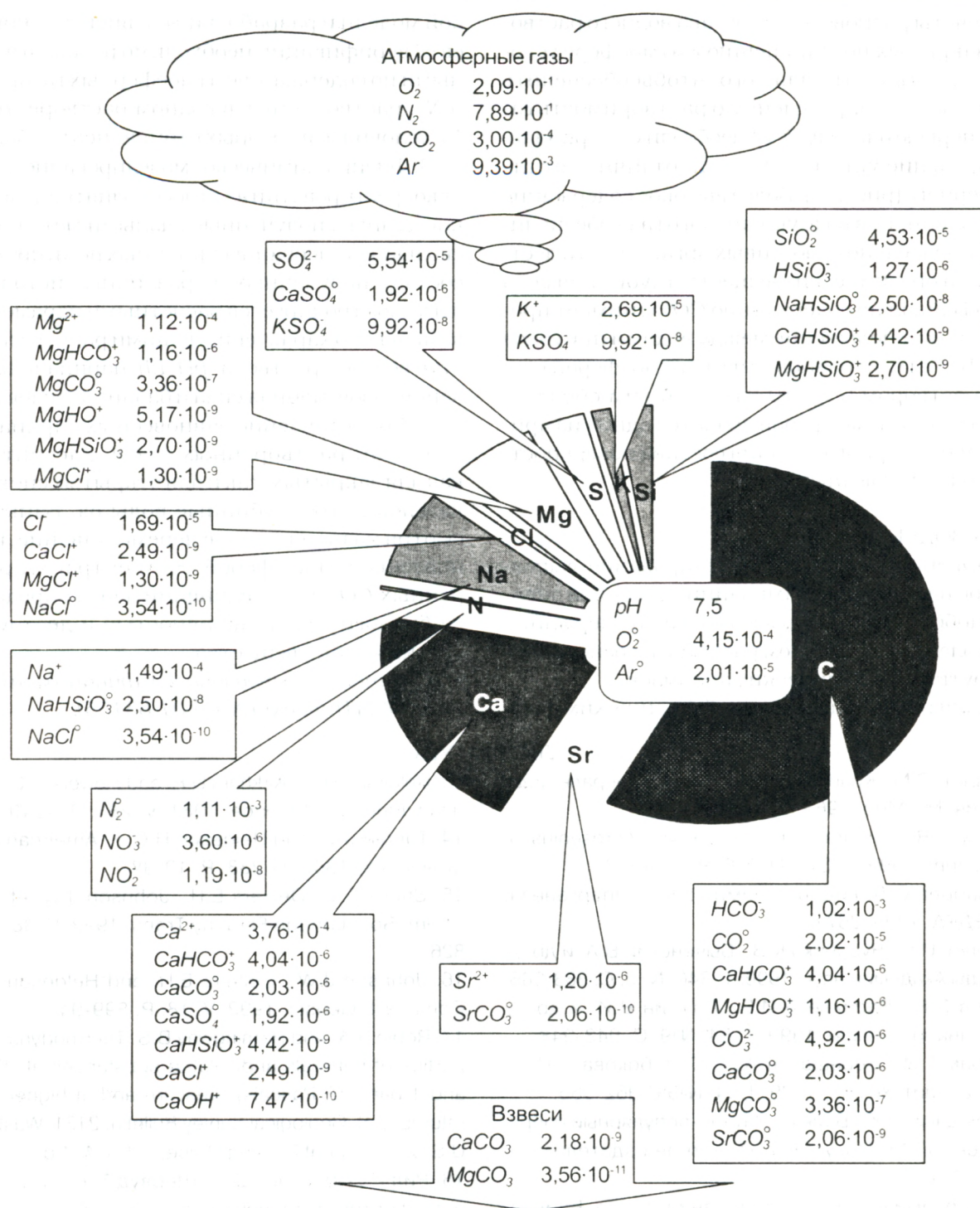


Рис.3. Равновесный состав воды оз. Байкал, рассчитанный в открытых по отношению к атмосфере условиях при температуре 3,7 °C и давлении 1 бар (компоненты водного раствора - моль/кг H₂O, взвеси - моль, газы - парциальное давление, атм.)

Содержание равновесных форм азота (N₂^o и NO₃⁻) в значительной мере зависит от равновесия с атмосферой и активности живого вещества, что планируется проверить в следующих работах.

Кремний в воде озера Байкал находится в основном в форме SiO₂^o, которая является основным строительным материалом для скелетов некоторых байкальских организмов (диатомовые водо-

росли, губки). Второй по содержанию является форма HSiO₃^o, концентрация которой зависит от того, открыта или закрыта система по отношению к атмосфере (рис.2, 3). Часть SiO₂^o в условиях, открытых к атмосфере, переходит в HSiO₃^o. Это, по-видимому, является одной из причин относительного увеличения содержания SiO₂^o с глубиной [7].

Расчеты равновесного состава водного раствора в закрытых по отношению к атмосфере условиях показали, что для того, чтобы обеспечить аналитически определенную растворимость газов (в первую очередь CO_2), необходимо парциальное давление углекислого газа, отличное от атмосферного (рис.2, 3). Более высокое содержание растворенного в воде углекислого газа обеспечивается деятельностью живых организмов и деструкцией органических веществ. Глубинная вода озера Байкал по содержанию CO_2 занимает промежуточное положение между водами притоков ($P_{CO_2} = 10^{-25}$ атм.) и равновесным с атмосферой водным раствором ($P_{CO_2} = 10^{-35}$ атм.). Таким образом, равновесие с атмосферой является одной из причин закономерного отличия состава поверхностных вод от глубинных.

ВЫВОДЫ

1. Физико-химическое моделирование, выполненное на основе минимизации свободной энергии Гиббса, позволяет рассчитывать содержания форм элементов в водном растворе на основе данных рутинных химических анализов.
2. Для расчета достоверной физико-химичес-

кой модели и разработки независимых критериев её верификации необходимо располагать данными по содержанию атмосферных газов CO_2 , O_2 и N_2 , растворенных в водном растворе, pH и по PT -условиям, в которых отбирались пробы.

3. Физико-химическое моделирование позволяет корректировать и взаимодополнять аналитические данные, полученные разными методами, поскольку согласованность данных по химическому составу, полученных из различных источников, легко контролируется расчетными параметрами, комплексно характеризующими равновесный состав водного раствора: pH , Eh , парциальные давления газов, ионная сила и баланс зарядов и масс.

4. Сопоставление равновесных парциальных давлений растворенных газов, рассчитанных как для закрытых, так и для открытых систем, доказывает, что глубинные воды оз. Байкал, несмотря на интенсивное перемешивание, не равновесны с атмосферой. Концентрации растворенных CO_2 , O_2 , соединений азота определяются биологической активностью и деструкцией органического вещества.

Статья подготовлена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 05-01-65155).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
2. Cornelis R., Camara C., Ebdon L. et al. // Fresenius' J. Anal. Chem. 1999. V. 363, № 5-6. P. 435-438.
3. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: НЕДРА, 1998. 367 с.
4. Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А. и др. // Доклады Академии наук. 1996. Т. 346, № 3. С. 383-386.
5. Эпов В.Н., Васильева И.Е., Ложкин В.И. и др. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54, №9. С. 943-948.
6. Барам Г.И., Верещагин А.Л., Голобокова Л.П. // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, №9 С.962-965.
7. Верещагин Г.Ю. Байкал. Научно-популярный очерк. Иркутск: ОГИЗ. Иркутское областное издательство, 1947. 172 с.
8. Гидрохимические исследования озера Байкал. Труды Лимнологического института. Т. III (XXIII). М.: Изд. АН СССР, 1963. 144 с.
9. Falkner K.K., Measures C.I., Herbelin S.E. et al. // Limnol. Oceanogr. 1991. V. 36, №3. P.413-423.
10. Falkner K.K., Church M., Measures C.I. et al. // Limnol. Oceanogr. 1997. V.42, №2. P.329-345.
11. Эпов В.Н., Эпова Е.Н., Сутурин А.Н. и др. // Аналитика и контроль. 2000. Т.4, №4. С.347-351.
12. Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. // American Journal of Science. 1997. V.297. P.767-806.
13. Helgeson H.C., Kirkham D.H. and Flowers G.C. // American Journal of Science. 1981. V. 281. P. 1249-1516.
14. Tanger J.C. and Helgeson H.C. // American Journal of Science. 1988. V. 288. P. 19-98.
15. Shock E.L., Oelkers E.H., Johnson J.W. et al. // J. Chem. Soc. London Faraday Trans. 1992. V. 88. P. 803-826.
16. Johnson J.W., Oelkers E.H. and Helgeson H.C. // Comput. & Geosci. 1992. V. 18. P. 899-947.
17. Robie R.A. and Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geological Survey Bulletin, 2131. Washington: U.S. Government Printing Office, 1995. 461 p.
18. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие: Пер. с англ. Л.: Химия, 1982. 592 с.
19. Lee B.I. and Kesler M.G. // AIChE J. 1975. V. 21. P.510-527.
20. Chudnenko K.V., Karpov I.K., Bychinskii V.A. et al. // Water-Rock Interaction. Proc. 8th Inter. Symp. on Water-Rock Interaction. (Vladivostok, 1995) 1995. P. 725-727.
21. Эпова Е.Н., Эпов В.Н., Голобокова Л.П. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т.67, №7. С.3-7.

* * * * *